

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

(e)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 04266904 A

(43) Date of publication of application: 22 . 09 . 92

(51) Int. Cl

C08F 2/10

C08F 20/06

(21) Application number: 03048984

(71) Applicant: TOAGOSEI CHEM IND CO LTD

(22) Date of filing: 21 . 02 . 91

(72) Inventor: TANAKA MINORU
KOYAMA SHOZO

(54) PRODUCTION OF (METH) ACRYLIC ACID SALT POLYMER HAVING LOW MOLECULAR WEIGHT

(57) Abstract:

PURPOSE: To produce a high-concentration aqueous solution of (meth)acrylic acid salt polymer having low molecular weight in a simple process without using a chain-transfer agent causing odor while suppressing occurrence of coloration.

CONSTITUTION: A monomer of acrylic acid is polymerized in a water medium while neutralizing by an alkali and water which is a medium is distilled out of the reaction system by heat generated by the polymerization. Thereby the objective low-molecular (meth)acrylic acid salt polymer can efficiently be produced.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

(e)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-266904

(43)公開日 平成4年(1992)9月22日

(51)Int.Cl.*

C 08 F 2/10
20/06

識別記号

M B C
M L N

序内整理番号

7442-4 J
7242-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全4頁)

(21)出願番号

特願平3-48984

(22)出願日

平成3年(1991)2月21日

(71)出願人 000003034

東亞合成化学工業株式会社
東京都港区西新橋1丁目14番1号

(72)発明者 田中 稔

愛知県名古屋市港区昭和町17番地の23東亞
合成化学工業株式会社名古屋工場内

(72)発明者 小山 昌三

愛知県名古屋市港区昭和町17番地の23東亞
合成化学工業株式会社名古屋工場内

(54)【発明の名称】低分子量(メタ)アクリル酸塩系重合体の製造方法

(57)【要約】

【目的】低分子量(メタ)アクリル酸塩系重合体の高濃度の水溶液を着色の発生を抑え、臭気の原因となる連環移動剤を使用せず、簡略な工程で製造する方法を提供しようとするものである。

【構成】アクリル酸等の単量体を水媒体中でアルカリにより中和しながら重合させ発生する熱で媒体の水を反応系外へ留出除去する。

【効果】本発明によれば目的とする低分子量(メタ)アクリル酸塩系重合体を効率よく製造することができる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アクリル酸又はメタクリル酸を主体とする単量体を、水媒体中で、アルカリにより中和しながら重合すると共に、反応系で発生する熱により重合媒体である水を反応系外に蒸発留去することを特徴とする低分子量(メタ)アクリル酸塩系重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は低分子量(メタ)アクリル酸塩系重合体の製造方法に関するもので、本発明により得られる低分子量(メタ)アクリル酸塩系重合体は、顔料の分散剤として製紙又は塗料業界で、清缶剤として水処理業界で、ビルダーとして洗剤業界でという様に利用されるものであり、本発明はこれらの業界及びその製造を行う化学業界で幅広く利用されるものである。

【0002】

【従来技術】 一般に、低分子量(メタ)アクリル酸塩系重合体(以下代表的な化合物であるアクリル酸ソーダ低重合体で代表させて説明する)は、アクリル酸を水溶液重合することによりアクリル酸低重合体水溶液を得た後に、該水溶液を苛性ソーダで中和するという方法により製造されている。

【0003】 前記方法により高濃度のアクリル酸低重合体水溶液を得ることは難しく、単に、高濃度のアクリル酸水溶液で重合を行うと、分子量の高いアクリル酸重合体が得られるだけである。

【0004】 そのため、高濃度のアクリル酸ソーダ低重合体水溶液を得る方法として各種の方法が提案されてきている。例えば、① 重合時間を長くする。② 重合開始剤を增量する。③ 連鎖移動剤を使用する。④ 重合温度を高くする。⑤ アクリル酸ソーダ水溶液としてから重合する。などである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前記の提案のいずれも解決しなければならない以下の様な課題を有しているものである。① 重合時間を長くすることは製造施設・装置の面から制限を受けるだけでなく、当然に製造費の上昇を招く。② 多量の重合開始剤の使用は重合開始剤の断片等、例えば過硫酸塩の場合は芒硝による製品純分の低下を招く。③ 連鎖移動剤の使用は製品に臭気を付加する、例えばメルカブト系連鎖移動剤による臭気、或いはアルコール等の有機溶媒を用いた場合には重合終了後に該アルコール等を除去する工程が必要になる。④ 高温での重合の場合は耐圧装置を用い加圧下に行わなければならず、設備面での制限や、得られる製品が着色する傾向にある。⑤ アクリル酸ソーダを使用する場合はアクリル酸ソーダの溶解度の関係から濃縮工程を採用しなければ36%以上のものは得られない。

【0006】 本発明者等は、これらの問題を解決し、著

色の少ない高濃度のアクリル酸ソーダ低重合体水溶液を得るべく種々検討を行ったのである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は種々検討した結果、アクリル酸を原料として、有機溶媒等の連鎖移動剤を使用せず、着色の極めて少ない、重合度100以下のアクリル酸ソーダ低重合体の高濃度の水溶液を得る方法を見出して本発明を完成したのである。

【0008】 即ち、本発明はアクリル酸又はメタクリル酸を主体とする単量体を、水媒体中で、アルカリにより中和しながら重合すると共に、反応系で発生する熱により重合媒体である水を反応系外に蒸発留去することを特徴とする低分子量(メタ)アクリル酸塩系重合体の製造方法に関するものである。

【0009】 本発明において用いられるアクリル酸又はメタクリル酸を主体とする単量体とは、アクリル酸又はメタクリル酸の単独又はそれらの混合物或いはそれらにイタコン酸、マレイン酸等の水溶性ビニル単量体、水溶性を損なわない範囲のその他のビニル単量体との混合物であってよく、最終の製品に求められる特性に応じて選択され、それらの使用及び割合は、当業者にとり公知のものである。

【0010】 重合は、アクリル酸又はメタクリル酸を主体とする単量体をアルカリにより中和しながら行うものであり、その際に発生する重合熱、中和熱及びアルカリの希釈熱等による発熱をもって、重合媒体である水を蒸発させ系外に除去することを行うのである。

【0011】 重合は、これらの発熱によって、反応媒体である水が、沸騰若しくはそれに近い状態のもとで行われる。

【0012】 アクリル酸又はメタクリル酸を主体とする単量体は、水溶液として反応容器に仕込み、アルカリ及び重合開始剤を連続又は断続的に添加し重合させることも、重合開始剤も最初に仕込み、アルカリを連続又は断続的に添加し重合させることも出来るが、得られる重合体水溶液の着色防止の面からは、重合反応、特に反応初期は出来るだけ弱酸性、具体的にはpH6~7で行うのが好ましいため、反応容器に媒体である水のみをまず仕込み、アクリル酸又はメタクリル酸を主体とする単量体、アルカリ及び重合開始剤を、反応の進行具合を見ながら、連続又は断続的に、且つ、同時に又は別々に添加し重合させる方法が本発明にとり好ましい。

【0013】 媒体としての水は、多い程、低分子量の重合体が得られるのであるが、当然のこととして、水が多いと、最終製品の重合体水溶液の濃度が低くなるので、単量体と同量(重量比)程度使用するのが好ましい。

【0014】 アルカリとしては、苛性ソーダ、苛性カリが具体的に挙げられ、希釈熱の利用と媒体である水の増加を防止するため、出来るだけ高濃度の水溶液として使用するのが好ましく、飽和に近い水溶液を用いるのが特

に好ましい。

【0015】重合開始剤としては、アクリル酸又はメタクリル酸の重合で用いられている公知のものが同様に適用され、例えば過酸化物としては過酸化水素、*t*-ブチルハイドロパーオキサイド、レドックス触媒の酸化剤として、過硫酸カリ、過硫酸ソーダ、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、還元剤として、硫酸ソーダ、亜硫酸ソーダ、亜硫酸水素ナトリウム、1-アスコルビン酸ソーダ、カリ明礬等が挙げられ、本発明においては過酸化物、特に過酸化水素と過硫酸塩、特に過硫酸ソーダを組み合わせて使用するのが好ましく、還元剤としては、カリ明礬又は1-アスコルビン酸ソーダを用いるのが好ましい。

【0016】過酸化物、特に過酸化水素と過硫酸塩、特に過硫酸ソーダからなる重合開始剤は、本発明における重合反応温度の様な高温、なかんずく水の沸点においても有効に作用するとともに、製品である重合体の着色を防止するという優れた性能を有しており本発明にとり好ましいものである。

【0017】過酸化水素と過硫酸塩、特に過硫酸ソーダの併用割合としては、重量比で過酸化水素1に対し過硫酸塩0.25~2の範囲が好ましい。この範囲をはずれると製品である重合体が着色する恐れが強くなる。又、両者合わせて、単量体100重量部あたり5~15重量部使用するのが好ましい。

【0018】還元剤の使用量としては、重量比で過酸化物1に対し0.05~1の範囲が好ましい。この範囲をはずれると低分子量の重合体が得られ難くなる。

【0019】重合温度としては、前記した様に、水を沸騰させながら行うのが水の留出効率の面から最も好ましいものであるが、必ずしも水の沸点即ち100℃に限定されるものではなく、例えば、90℃程度の温度で実施することも可能である。特に熱量の乏しいときは、減圧下で100℃以下の沸点で、又熱量の多いときは、加圧下で100℃以上の沸点で行うのが好ましい。

【0020】重合時間は6~10時間に収まる様に行うのが好ましい。

【0021】重合に際して、酢酸ソーダ(3水和剤)等のpH緩衝剤を添加するのも、製品である重合体の着色を防止し且つ低重合度とするために好ましいことである。添加する際の量としては0.5部以下で十分である。

【0022】

【作用】本発明の製造方法は、酸を中和しながら重合し、それによって発生する重合熱、中和熱及び希釈熱を利用して反応媒体である水を留出させる重合方法であり、換言すれば、アクリル酸を原料としてアクリル酸ソーダ低重合体を得る際に発生する熱を集中し、その熱により水を除去しながら重合しアクリル酸ソーダ低重合体を得る方法である。

【0023】本発明における重合反応温度は、水の沸点

ないしはそれに近い高温になるにもかかわらず、理由は不明であるが、予想される重合開始剤の失活、分解が少なく、得られる重合体は極めて着色が少なく、有機溶媒或いは連鎖移動剤を使用しないにもかかわらず、十分に低重合度のものが得られ、又、濃縮という別工程を設けずとも濃度の高い水溶液として製品が得られるのである。

【0024】この様な結果がどの様な作用機構により奏されるのかは不明であるが、従来の常識では考え得なかった方法で、優れた製品が得られるのである。

【0025】

【実施例】以下に本発明を更に具体的に説明するために本発明者等が行った実施例について示す。

【0026】実施例1

オートクレーブに水113.2部、レドックス剤としてのカリ明礬2.43部いれ、沸点まで内温を上昇させた後、初期開始剤として過酸化水素1.67部を入れ、更に過酸化水素5.82部、過硫酸ソーダ2.03部の混合開始剤、アクリル酸100部及び濃度4.8wt%の苛性ソーダ107.0部を8時間掛けて供給し、アクリル酸を中和しながら重合した。オートクレーブ内で発生した熱(重合熱、中和熱及び希釈熱)により水を留出せた。系外に留出した水は44.9部であった。得られた重合体の重合率は99.9%以上、重量平均分子量は14850で、分子量分布は狭く、粘度は548.0 cps(BM型粘度計)、固形分は43.8%であり、水溶液の色調はAPHAで8であった。

【0027】実施例2

オートクレーブへの水124.9部、カリ明礬0.61部、初期開始剤としての過酸化水素0.88部、混合開始剤における過酸化水素6.61部とした以外は実施例1と同様に重合した。得られた重合体の重合率は99.9%以上、重量平均分子量は6490で、分子量分布は狭く、粘度は782.0 cps(BM型粘度計)、固形分は42.1%であり、水溶液の色調はAPHAで7であった。

【0028】実施例3

オートクレーブに水110.78部、レドックス剤としてのカリ明礬2.43部と酢酸ソーダ(3水和物)0.32部いれ、沸点まで内温を上昇させた後、初期開始剤として過酸化水素1.40部を入れ、更に過酸化水素6.10部、過硫酸ソーダ2.03部の混合開始剤、アクリル酸100部及び濃度4.8wt%の苛性ソーダ107.0部を8時間掛けて供給し、アクリル酸を中和しながら重合した。オートクレーブ内で発生した熱(重合熱、中和熱及び希釈熱)により水を留出せた。系外に留出した水は45.0部であった。得られた重合体の重合率は99.9%以上、重量平均分子量は6750で、分子量分布は狭く、粘度は494.0 cps(BM型粘度計)、固形分は44.2%であり、水溶液の色調はAPHAで10であった。

【0029】比較例1

5

オートクレーブに張る水を63.6部にし、混合開始剤を過酸化水素8.43部、過硫酸ソーダ2.81部のものとし、カリ明礬を使用せず又水も留出させずに、実施例1に準じて重合を行った。得られた重合体の重合率は99.9%以上、分子量分布は狭かったが、平均分子量は34060であり、粘度は1040 cps (B M型粘度計)、固形分は41.9%であり、水溶液の色調はAPH Aで50であった。

【0030】

6

【発明の効果】本発明によれば、反応系で発生する熱を有効に活用しつつ、低重合度で、重合度分布が狭く、且つ着色の少ない低分子量(メタ)アクリル酸塩系重合体を、高濃度水溶液として製造することができ、得られる重合体は、その有する優れた特性即ち分散能やキレート能の故に、顔料分散剤、洗剤、清缶剤に広く使用されるものであるため、本発明はそれらを製造する或いは使用する業界において非常に有用なものである。